## INFORMATION RECORDING MEDIUM AND ITS RECORDING/ERASING METHOD

Patent number:

JP2043088

Publication date:

1990-02-13

Inventor:

NAKANISHI TOSHIHARU; HIROTA KUSATO: OBAYASHI

GENTARO

Applicant:

**TORAY INDUSTRIES** 

Classification:

- international:

B41M5/26; B41M5/26; (IPC1-7): B41M5/26; G11B7/24

- european:

B41M5/26

Application number: JP19880194021 19880802 Priority number(s): JP19880194021 19880802

Report a data error here

#### Abstract of JP2043088

PURPOSE:To improve a recording erasure repeatability, to increase a regeneration signal amplitude, and to reduce a noise by adding Bi and TI at the same time in Te-Ge with a composition of a specific range. CONSTITUTION:In an information recording medium, wherein an energy beam is irradiated to a recording film formed on a substrate to generate a heat directly or indirectly, by which the optical characteristics of the film is changed for conducting the recording of information, the recording film consists of a material mainly containing four elements, i.e. tellurium (Te), germanium (Ge), bismuth (Bi), and thallium (TI). Where the composition is shown by a general formula (Tex Ge 100-x)100-p-qBip TIq [but, x: the atomic percentage of Te in (Te and Ge), p: the atomic percentage of Bi in the film, and q: the atomic percentage of T in the film], the material is prepared so that the ranges of x, p, q are respectively 0<=x<=75, 1<=p<=20, and 1<=q<=20.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

# THIS PAGE BLANK (USPTO)

## ②公開特許公報(A) 平2-43088

®Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成2年(1990)2月13日

B 41 M 5/26 G 11 B 7/24

A 8120-5D

7265-2H B 41 M 5/26

X

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

**公**発明の名称 情報記録媒体およびその記録・消去方法

②特 顯 昭63-194021

②出 願 昭63(1988)8月2日

@発明者中西 俊晴

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業

場内

⑩発明者 廣田 草人

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業

場内

⑩発 明 者 大 林 元 太 郎

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業

場内

勿出 願 人 東 レ 株 式 会 社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

#### 明細書

#### 1. 発明の名称

情報記録媒体およびその記録・消去方法

#### 2. 特許請求の範囲

1 基板上に形成された記録薄膜にエネルギービームを照射し、直接又は間接に発生する熱により、上記薄膜の光学特性を変化せしめて、情報の記録を行う情報記録媒体において、該記録薄膜がテルル(Te)、ゲルマニウム(Ge)、ビスマス(Bi)およびタリウム(Tl)の4元素から主としてなり、かつその組成が、一般式(Tex Ge 100-x)100-p- q Bip Tl q

x: (TeとGe)中のTeの原子数%

D:薄膜中のBiの原子数%

、 q:薄膜中のTIの原子数%:

と表わした場合、x、p、qの範囲がそれぞれ 40≦x≦75、1≦p≦20、1≦q≦20で あることを特徴とする情報記録媒体。

2 請求項1記載の情報記録媒体の記録・消去 方法において、情報の記録を非晶相から結晶相へ 相転移により行ない、情報の消去を結晶相から非 晶相への相転移により行なうことを特徴とする情 報記録媒体の記録・消去方法。

3 請求項1記載の情報記録媒体の記録・消去 方法において、情報の記録を結晶相の一部を非晶 相へ相転移することにより行ない、情報の消去を、 前記の残った結晶相を非晶相へ相転移せしめ、次 いで、非晶相から結晶相へ相転移することにより 行なうことを特徴とする情報記録媒体の記録・消 去方法。

#### 3. 発明の詳細な説明

## [産業上の利用分野]

本発明は情報記録媒体およびその記録・消去方法に関するものであり、特にレーザ光や電子線などのエネルギーピームの照射により、情報の記録を行なう光ディスク装置などに使用される情報記録媒体およびその記録・消去方法に関する。

#### [従来の技術]

光情報記録媒体における記録方式で、媒体の相変化に伴う光学特性の差、例えば結晶状態と非晶

状態の反射率の差を記録に利用する方式では、媒 体薄膜自体の形状変化を必要とせず、蒸発物によ る汚染の問題もなく、更には保護膜を付与して耐 久性を向上させることが可能である等の利点があ り、In-Se系薄膜、Te低酸化物薄膜、Sb - T e 系薄膜、T e - G e 系薄膜など種々の材料 が提案されている。また材料組成を適切に選べば、 エネルギービームの照射条件を切替えることによ り、記録の鸖替えを行なうこともできる。例えば 強いパルスピームにより記録薄膜を溶融急冷して 非品相を形成し、比較的弱いビームで薄膜を結晶 化させるというように、これらの相変化を可逆的 に繰返す方法などである。このような方式に利用 できる材料の中でも、特にTe-Ge系薄膜材料 は、蒸着やスパッタ等の周知の薄膜作製技術を用 いて容易に薄膜を形成することができ、また相変 化前後の非晶と結晶での反射率の差(記録マージ ン)が割合大きく取れるという利点があり、既に 茂つかの材料や組成が提案されている。

[発明が解決しようとする課題]

e – G e にTIとCoを単独または両者を添加し た場合の改善効果を示すに止まり、実際の記録特 性の評価に重要なキャリア対ノイズ比(CNR) や媒体ノイズなどに関しては何等具体的な検討も 開示もなされていない。また他の元素については、 ただTI、CoあるいはGeの一部を他の元素、 例えばハロゲン元素、アルカリ金属元素、Ti、 Pb、Au、Sb、Sn、Bi、Inなどと置換 してもよい、などと単に記述されているのみであ る。特にBiとTiに関し詳説すると、該特許に 示された特性項目がたとえ良好であったとしても、 必ずしもCNRやノイズ特性などの実用的な諸特 性が良好になるとは言いがたい。ましてやBiと TIを同時に添加し、4元系としたことによる作 用効果については、有効かつ実証的な知見を何等 開示していない。例えば本発明者らがTe-Ge にBiを添加したディスク媒体を作製して評価し たところ、結晶化は容易になるが、非晶化が困難 で大きな再生信号振幅は収れず、実用的なCNR を得ることが困難であった。一方、TIのみを添

以上の問題点を解決する方法として、Te-Geに種々の元素を添加して、3元系、4元系とするような特性改善が考えられる。特開昭62-152786号公報においては、Te-Geに多種類の元素を添加して特性を改善することが提案されている。しかしながら、該特開の実施例にはT

加した場合、非晶化は容易になるが、実用的なディスク回転数で結晶化消去がしづらく、十分な消去・記録の繰返し性が得られなかった。

また特別昭61-152487号公報では、Te-GeにⅡ、Ⅳ、V園の元素を添加する提案が見られるが、その骨子はあくまでもTe-Geに前記元素のうち1つを添加したものにすぎないのけるに対した祖成が示されているにすぎず、またその他に、Te-GeにBi、Inのうち1つを添加さた場合の効果について言及されているにすぎない。

本発明はかかる問題点を改善し、TeーGeにBiとTlを同時に添加し、かつその組成を特定の範囲となすことによって、記録消去の繰返し性が良好で、再生信号振幅も大きく、ノイズの少ない情報記錄媒体およびその記録・消去方法を提供することを目的とする。

## [課題を解決するための手段]

かかる本発明の目的は、基板上に形成された記 録薄膜にエネルギービームを照射し、直接又は問 接に発生する熱により、上記薄膜の光学特性を変化せしめて、情報の記録を行う情報記録媒体において、該記録薄膜がテルル(Te)、ゲルマニウム(Ge)、ピスマス(Bi)およびタリウム(TI)の4元素から主としてなり、かつその組成が、一般式

(Tex Ge 100-x )100-p-qB ip T | q

x: (TeとGe)中のTeの原子数%

p:薄膜中のBiの原子数%

q:薄膜中のTIの原子数%

と表わした場合、X、D、Qの範囲がそれぞれ  $40 \le X \le 75$ 、 $1 \le D \le 20$ 、 $1 \le Q \le 20$ で あることを特徴とする情報記録媒体。

2 前項記載の情報記録媒体の記録・消去方法 において、情報の記録を非晶相から結晶相への相 転移により行ない、情報の消去を結晶相から非晶 相への相転移により行なうことを特徴とする情報 記録媒体の記録・消去方法。

3 前記1項記載の情報記録媒体の記録・消去 方法において、情報の記録を結晶相の一部を非晶

優れた記録消去特性が発現しにくくなり好ましくない。一方多い場合には、安定な非品相を形成し づらくなったり、結晶化しづらくなったりして好 ましくない。

また×の範囲は、この範囲外では結晶化速度が十分得られなかったり、記録消去の繰返し安定性が悪化したりして好ましくない。

本発明の効果をより好ましく発現させるには、xやp、qはそれぞれ $45 \le x \le 65$ 、 $3 \le p \le 15$ 、 $3 \le q \le 15$ の範囲となすことがより好ましい。

記録薄膜の膜厚は、特に限定されないが、例えば記録膜の表面と裏面との反射光を干渉させて非晶相と結晶相の反射率変化を増幅する膜厚干渉効果を利用する場合には、70~120mmの範囲に設定できる。また記録薄膜の裏面側に、直接とたは拡散防止層を介して、Pb、Sb、Bi、SPb、Sb、Bi、、OF等からなる反射層を設ける場合には、約半分の膜厚にすれば同様な干渉効果が期待できる。 反

相へ相転移することにより行ない、情報の消去を、 前記の残った結晶相を非晶相へ相転移せしめ、次 いで、再び非晶相から結晶相へ相転移することに より行なうことを特徴とする情報記録媒体の記録 ・消去方法。

により達成される。

本発明の記録薄膜は、テルル(Te)、ゲルマニウム(Ge)、ピスマス(Bi)およびタリウム(Tl)の4元素から主としてなるもので、その組成は下記組成式を満足することが重要である。すなわち、

(Tex Ge 100-x )100-p-qB ip T | q

x: (TeとGe)中のTeの原子数%

D: 薄膜中のBiの原子数%

q:薄膜中のTIの原子数%

と表わした場合、x、p、qの範囲がそれぞれ  $40 \le x \le 75$ 、 $1 \le p \le 20$ 、 $1 \le q \le 20$ で あることが必要である。

BiやTiが、この範囲外で少ない場合には、 非晶化が困難になったり、本発明で述べるような

射層の膜厚は特に限定されないが、10~80 nmの範囲が実用的にも好ましい。反射層は、また冷却層として、非晶化を容易にしたり、感度を向上させる効果や熱伝導による記録マーク周辺の過剰な結晶化を防止し、マーク形状が一定で端部が明瞭となるような記録の高品質化の効果も期待できる。

本発明に用いられる基板としてはポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネイト樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン系樹脂などの高分子樹脂や、ガラス板、また場合によってはA 1等の金属板などを用いることができる。

本発明の記録媒体は、実用的なレーザ出力で、 高感度、容易かつ安定に非晶相が形成でき、更に は実用的なレーザ出力とディスク回転速度で十分 に結晶化させることができるため、優れた記録・ 消去特性を持つものとなすことができる。

該記録媒体のこの優れた特性は、次の記録・消去方法を適用した場合により効果を発現させるこ

とができる。

第1の方法は、非晶状態にした記録トラック上に、パルス光により結晶化部を形成せしめて情報を記録し、レーザ光によりトラックを非晶状態に戻して情報を消去するという、情報の記録を消去するという、情報の重要な方法である。この場合特に、消去特性の重要を著してある、既記録信号の消去量(消去率)を著しく向上させることができ好ましい。

勿論、上記の方法に限定されず、従来のごとく、 情報の記錄を結晶相から非晶相へ相転移により行

拡散防止層の膜厚は特に限定されないが、10 〇 n m 以下にすれば、冷却効果も有効に利用でき 好ましく、40 n m 以下、更に20 n m 以下にす れば、記録層の膜厚干渉効果への悪影響を少なく することができる。

これらの保護圏や拡散防止圏により、耐久性や 耐吸湿性の向上、記録圏の保護コート、基板から の剥離や盛り上がりによる変形の防止、媒体の融 解、蒸発、拡散などによる媒体の消失、などの 影影の防止、およびそれらの効果による、非晶と 結晶の可逆変化を利用する場合の記録消去の繰返 ない、情報の消去を非晶相から結晶相への相転移 により行なう記録・消去方法を本発明の情報記録 媒体に適用できることは言うまでもない。

本発明の記録媒体の本来の特性を効果的に発現させるため、基板と記録圏の間や記録薄膜の表面などに保護圏や、記録圏と反射圏の間に拡散防止圏を形成できる。

保護圏は、SiO2、ZrC等の無機膜や紫外線硬化膜などを、蒸替、スパッタ、スピンコート等の方法を用いて形成したり、エポキシやポリカーボネイト等の樹脂、フィルム、ガラスなどを接着貼合わせたり、ラミネートしてもよい。

拡散防止層は、記録層と反射圏の間での元素の 拡散を抑制し特性の劣化を抑えるために設けるも ので、SiO2などの保護圏と同様な材料が使用 できる。

また前記保護層および拡散防止層を、Zr、Ta、Tiおよびwから選ばれた少なくとも1種の金属と、ケイ素、酸素および炭素を含む成分で構成することができる。この場合、各成分の好まし

し性の向上等の効果が期待できる。

## [製造法]

本発明の記録薄膜の製造法としては種々の方法 が挙げられるが、一例としてマグネトロンスパッ タ法による製造法を説明する。

本発明の記録媒体は、1.2mm厚、13cm 直径、1.6μmピッチのスパイラル・グループ 付きのポリカーボネイト(以下PCという) 関やを10~150 rpmで回転させ、組暦や記りなから、例えば、保暦の均一化を図りなから、例えば、保暦の場合により順次積層形でする。スパッタ系により順次積層形式する。ストロンストンスにアルコンガスを用い、RF出力数ト~1kW、真空度8×10<sup>1</sup> Pa~3×10<sup>1</sup> Pa程度の条件範囲で行なえばよい。

保護圏はSiO2やZrCのターゲットを用い、記録圏はTe-Ge合金やBi、Bi 2Te 3やTi 2Teの合金を組合わせて用い、各々水品膜厚計でモニターしながら単独または同時スパッタして所定組成の保護圏または記録膜を作製する。

記録用のターゲット部材には、他に所定薄膜組成となるよう勘案した(Te、Ge、Bi、Tl)の4元素合金ターゲットを用いて1ターゲットスパッタを行なってもよい。

適切なスパッタ条件は装置により一定ではなく、 これ以外の条件で記録媒体を作製してもよいこと は言うまでもない。

本発明の記録薄膜の、ここで述べた方法以外の 作製方法としては、例えば真空蒸着法や電子ビー ム蒸着法などの薄膜形成技術が挙げられる。

#### [用途]

このようにして得られた本発明の記録媒体は、特に光ディスク、光テーブ、光カード、光フロッピーディスク、マイクロフィッシュ、レーザCOM等の情報記録媒体として好ましい特性を備えたものである。しかしながら、このような用途にのみ限定されるものではなく、光学特性の差を記録に利用するあらゆる用途に適用可能なことは言うまでもない。

#### [測定法]

た。再生パワーは0.7mwとした。本装置からのRF信号から、スペクトラム・アナライザを用い30KHzパンド幅でCNRを求めた。消去率は、記録・再生したキャリア信号の消去による減少量をdB単位で求めた。また、キャリア周波数位置でのノイズは、その前後のノイズ値から補間により求めた。

#### [実施例]

本発明をさらに実施例に基づいて具体的に説明する。

#### 実施例1

製造法で述べたスパッタ法により、PC製基板を向分40回転させながら、保護圏と記録圏を順に形成した。

まず、真空度 5 × 1 0 <sup>1</sup> paの条件で、基板上にSiO2 保護圏を約100 n m形成し、その上にBi、Ti、Teとそれらの合金、およびTe 50G e 50の合金を水晶振動子膜厚計でモニタしながら、同時スパッタして膜厚約95 n m の記録薄膜を形成した。さらに記録薄膜の上に厚さ150

本発明の実施例で用いる評価法を説明する。

## ① 組成

ガラス基板上に作製した記録薄膜を王水、硝酸などで溶解させ基板から分離させた。この溶液を高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析法(セイコー電子(株)SPS-1100型)により、各元素の含有量を求め、組成比(原子数%)を算出した。

#### ② 記録·消去特性

nmのSiO2 保護圏を形成し、本発明の光記録媒体を構成した。IPC発光分光分析法で求めた記録薄膜(イ)~(ハ)の組成は次の通りである。

- (1) (Te49Ge51) 87B i 6T | 7
- (D) (Te51Ge49) 83B i 10T | 7
- (八) (Te54Ge46) 74B i 14T ! 12

次に、試料(イ)を線速度6m/秒で、周波数2MHz、デューティ50%に変調した13mWのレーザ光により記録したところ、記録部分の反射率が低下した非晶化記録が行なわれ、CNR値で52dBが得られた。その後記録部分を線速度2m/秒、4.5mWのレーザ光で連続照射して、

結晶化による消去を試みたところ、消去後のCNRの減少(消去率)が21 dB以上得られた。更に、この消去部分には、記録・消去を繰り返し行なうことが可能であった。

同じく試料(ロ)では、記録条件を線速度6m/秒、記録パワー15mW、周波数3MHz、デューティ50%とし、消去条件を線速度4m/秒、消去パワー7mWとして記録・消去を繰り返した。初期の数回の記録CNRは45dBで消去率は25~26dBであり、110回目前後を繰返した後のCNRや消去率の低下は2~3dB以下に収まっていた。

試料(ハ)も同様に記録・消去の繰返しが可能であった。 6.5 m/秒、11mW、2 M H z 、デューティ60%の記録と、4m/秒、6 m W の消去を繰返したところ、例えば15回目前後では、記録のCNRは47dB以上で消去率は16dB以上が得られた。

#### 実施例2

本実施例では、非晶状態にしたトラックに結晶

試料(ハ)も同様にこの方法で記録・消去を繰返すことができた。即ち、記録条件を6.5m/砂、6.5mW、2MHz、デューティ50%とし、消去条件を4m/砂、10mW、とした場合、記録のCNRは44dBで、消去率は38dBであった。また消去条件を6.5m/秒、13mWとして、線速度を上げ高速消去を行なった場合においても消去率は32dB以上が得られた。

このように、本発明で得られる記録媒体を用いれば、記録部位全体を極めて均一に容易に非晶化できるため、装置側に余計な負担を掛けない実用的な条件で、良好な記録・消去の繰返し特性が実現できる。

## 実施例3

実施例1で述べた試料(ハ)の記録薄膜(Te54Ge46)74Bi14Ti12を用いて、消去方法を変更して記録・消去を繰返した。即ち、4m/秒、6mWで結晶化して初明化した後、6.5m/秒、11mW、2MHz、デューティ60%の条件で、レーザー光を照射し、結晶相の一部を非晶相に転

部分を形成させて記録し、再び全体を非晶状態にして消去するという、実施例 1 とは全く逆の方法で記録・消去を繰返した。試料は実施例 1 で用いた(ロ)(Te51Ge49)83Bi10Tl 7と(ハ)(Te54Ge46)74Bi14Tl12を使用した。

まず実施例1と同じ初期化条件で予め使用する トラックを均一に結晶化させた。

因する反射率の不均一が全体の非晶化で解消でき、 過去の消し残しが残留するのを防止できるものと 考えられる。

このように、本発明の記録媒体の優れた特性と、 ここに例示したような手法を併用すれば、更に大 幅な消去率の向上が可能である。

#### 実施例4

記録薄膜の組成を(Te55Ge45)87Bi 6T 1 7とした以外は、実施例1と同様な方法でディ スク媒体を作製した。この媒体基板を、記録層側 を内側にして同種のPC製基板と接着剤を用いて 貼合せ、密着貼合せディスクを作製した。

2、5m/秒、6、5mWの条件でレーザ光を一回照射して初期化(結晶化)した。記録条件を6m/秒、14mW、2、5MHz、デューティ60%とし、消去条件を6m/秒、11mWとして記録・消去の繰返し特性を評価した。記録のCNR値で43~45dB、消去率で20~24dBの値が得られた。

本発明の媒体の初期化に伴うノイズの増加はほ

更に条件を線速度で2~9 m/秒、パワーで15 mWまでの範囲で変えて調べたが、いずれも十分 な記録再生振幅が得られず、CNRは良好でなか った。

試料(小)においても同様な条件を振って、記録・消去の繰返し特性を調べたところ、記録による非品化は容易になったが、線速度2~9m/砂の範囲では消去が非常に困難で、消去率で15 d B以上が安定して得られなかった。

## [発明の効果]

本発明による記録媒体は以下に述べるような優れた効果を奏するものである。

- ① 記録・消去の繰返し性が良好で、記録の再生信号振幅や消去率の大きい光記録媒体が得られる
- ② 媒体のノイズが小さく、繰返しによるノイズの劣化の少ない光記錄媒体が得られる。
- ③ 記録部分を非晶相または結晶相のいずれに した記録方法においても、実用的な条件で良好な 記録・消去特性を示す光記録媒体が得られる。

とんどなく、初期化後のノイズレベル値も-64 d B m と小さく、光記録媒体には十分な値であった。次いで、記録・消去の繰返しに伴う媒体ノイズの劣化を見たところ、数十回の繰返し後も何等ノイズの増加は見られなかった。

このように、本発明の媒体は優れた低ノイズ特性を持ち、操返しによる信号品質の劣化のない優れた記録媒体である。

#### 比較例1

比較例として、BiまたはTIの一方を含有しない下記租成の記録薄膜(二)、(ホ)を作製した。作製法や積層構成、膜厚などは実施例1と同一とした。

- (=) (Te63Ge37) 85B i 15
- (木) (Te53Ge47) 88T | 12

試料(二)では、5~6m/秒、9mW前後で容易に結晶化が生じ初期化が可能であった。しかしながら、本発明による記録媒体において、容易に良好な特性を示した記録・消去条件では、CNR値で40dBを越す記録特性は得られなかった。

④ 密着贴合せディスクとした場合においても、 装置に負担をかけない実用的な条件で、良好な記録・消去特性を示す光記録媒体が得られる。

特許出願人 東レ株式会社

# THIS PAGE BLANK (USPTO)